



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑩ **Offenlegungsschrift**
DE 43 38 923 A 1

⑤ Int. Cl.⁶:
C 07 F 1/08
A 01 N 55/02

⑳ Aktenzeichen: P 43 38 923.6
㉑ Anmeldetag: 15. 11. 93
㉒ Offenlegungstag: 18. 5. 95

DE 43 38 923 A 1

㉑ Anmelder:
Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:
Schäfer, Matthias, Dr., 63808 Haibach, DE; Drauz,
Karlheinz, Prof. Dr., 63579 Freigericht, DE; Lotter,
Hermann, Dr., 63674 Altenstadt, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔ Verwendung von Kupfermethioninat im Pflanzenschutz

㉕ 2-Amino-4-methylmercaptobuttersäure-Kupferkomplexverbindungen sind bekanntermaßen fungizid oder pflanzenregulatorisch wirksam. Anorganische Kupferverbindungen werden bereits gegen Perenospora an Weinreben eingesetzt. In beiden Fällen war der Einsatz jedoch bei sehr niedrigen Aufwandmengen nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend. Aufgabe der Erfindung ist ein neues Fungizid im Wein, das insbesondere zur Bekämpfung von Perenospora an Weinreben geeignet sein soll.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß Kupfermethioninat eine hervorragende fungizide Wirkung im Wein zeigt, insbesondere zur Kontrolle von Perenospora an Weinreben, bei gleichzeitig sehr niedrigen Aufwandmengen (< 30 g/hl aktives Kupfer).

Wirkstoff gegen Perenospora im Wein, Bestandteil von Formulierungen mit bekannten Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, sowie Mischungen mit Düngemitteln und anderen Wachstumsregulatoren.

DE 43 38 923 A 1

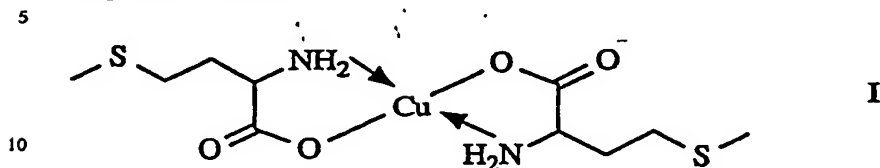
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 95 508 020/244

8/31

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung der 2-Amino-4-methylmercaptobuttersäure-Kupferkomplexverbindungen der Formel I



im Pflanzenschutz, entsprechende Formulierungen und Verfahren.

Es ist bereits bekannt geworden, daß Verbindungen der Formel I fungizid wirksam sind (JP 49-12028, EP 0 482 410, DD 2 99 695) und pflanzenregulatorische Eigenschaften besitzen (DE 22 17 896 C, EP 0 073 391 A). So läßt sich die Verbindung der Formel I zur Bekämpfung von Reis-, Tomaten- und Zitruskrankheiten verwenden (JP 49-12028). Die Wirkung hierbei ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen, nicht immer in jeder Hinsicht zufriedenstellend.

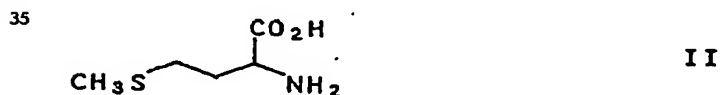
Es ist weiterhin bekannt, daß anorganische Cu-Verbindungen (z. B. Oxide, Hydroxide) zur Bekämpfung von Peronospora an Weinreben verwendet werden (EP 0 080 226 B). Die Wirkung dieser Stoffe ist nicht immer in jeder Hinsicht zufriedenstellend, da hohe Aufwandmengen (> 50 g/hl aktives Kupfer) zur Bekämpfung der Rebenkrankheit erforderlich ist, was eine starke ökologische Belastung der Anbaufläche bedeutet.

Aufgabe der Erfindung ist ein neues Fungizid im Wein, das insbesondere zur Bekämpfung von Peronospora an Weinreben geeignet sein soll. Aufgabe ist ferner ein Verfahren zur fungiziden Behandlung des Weins.

Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß die Verbindung der Formel I eine hervorragende fungizide Wirkung im Wein zeigt, insbesondere zur Kontrolle von Peronospora an Weinreben, bei gleichzeitig sehr niedrigen Aufwandmengen (< 30 g/hl aktives Kupfer). Die Erfindung betrifft daher die Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 sowie Verfahren zur fungiziden Behandlung im Wein und/oder zur Bekämpfung von Peronospora gemäß der Ansprüche 2 und 3.

Die Erfindung bezieht sich sowohl auf die einzelnen Stereoisomeren der Formel I als auch auf Gemische der Isomeren.

Weiterhin wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel I erhält, wenn man Methionin der Formel II



mit Kupferoxychlorid bzw. dessen Hydrate der Formel III



in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt. Als Verdünnungsmittel kommen vorzugsweise protisch polare Solventien in Betracht. Hierzu gehören insbesondere Wasser und Alkohole, wie Methanol, Ethanol und Propanol sowie deren Gemische, ggf. mit weiteren Lösungsmitteln. Wasser wird als Lösungsmittel besonders bevorzugt.

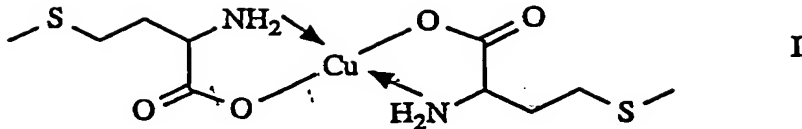
Die Reaktionstemperatur kann beim erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 20 und 100°C. Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man im allgemeinen auf 1 Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) zwischen 0,4 und 1 Mol, vorzugsweise etwa 0,5 Mol, Ausgangsverbindung der Formel (III) ein. Die Ausgangsstoffe werden mit dem Verdünnungsmittel vermischt und ggf. bei erhöhter Temperatur bis zum Ende der Umsetzung gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das noch heiße Reaktionsgemisch abkühlt und mit einem Säureakzeptor auf einen pH-Wert zwischen pH 4 und pH 8, vorzugsweise auf pH 6 — pH 7 einstellt.

Als Basen werden vorzugsweise anorganische Basen verwendet, beispielsweise anorganische Basen wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Das Produkt wird ggf. durch Zugabe eines organischen Verdünnungsmittels, wie z. B. Aceton, ausgefällt und mit üblichen Mitteln, z. B. durch Absaugen oder Zentrifugieren, isoliert.

Wie schon erwähnt, zeichnen sich Verbindungen der Formel I durch eine starke Bekämpfung von Peronospora an Weinreben aus.

Erfindungsgemäß wird zur Herstellung eines Peronospora bekämpfenden Mittels eine 2-Amino-4-methylmercaptobuttersäure-Kupferkomplexverbindung der Formel I



mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt. Insbesondere dient das so hergestellte Mittel zur Bekämpfung von Peronospora an Weinreben.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, ggf. unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z. B. Alkylaryl-polyglycolether, Alkylsulfonate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaufen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln und anderen Wachstumsregulatoren.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Die Aufwandmengen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen verwendet man pro Hektar Bodenfläche 0,01 bis 10 kg, bevorzugt 0,05 bis 5 kg an Wirkstoff.

Für die Anwendungszeit gilt, daß die Anwendung des Fungizids in einem bevorzugten Zeitraum vorgenommen wird, dessen genaue Abgrenzung sich nach den klimatischen und vegetativen Gegebenheiten richtet.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe geht aus den nachstehenden Beispielen hervor.

Herstellverfahren von D,L-Cu-Methioninat:

Aus 50,0 kg (335 mol) DL-Methionin, bas. Kupferchlorid 18,3 kg (167 mol) (Cu-Gehalt ca. 58%) und 500 l Wasser wird im 800 l-Kessel bei 20°C eine Suspension hergestellt, die langsam unter Rühren (ca. 1 h) auf 90–95°C erwärmt wird.

Zur optimalen Durchmischung ist eine hohe Rührgeschwindigkeit erforderlich.

Nach 2 h bei 90–95°C legt man volle Kühlung an und stellt den Ansatz bei 30°C mit konz. Natronlauge auf pH 6,5.

Man kühlt weiter auf ca. 15°C ab und zentrifugiert ab. Das Produkt wird mit insgesamt 150 l Wasser auf der Zentrifuge gewaschen und im Trockenschrank bei 60–80°C und Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 60 kg (99%).

Formulierungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung einer Pulverformulierung

50 Gewichtsanteile der erfindungsgemäßen Aminosäuremetallkomplex-Verbindung werden mit 2 Gewichtsanteilen Calciumligninsulfonat, 2 Gewichtsteilen Alkyl-naphthalinsulfonat, 1 Gewichtsanteil Polyvinylalkohol und 45 Gewichtsanteile Attapulgit gemischt und auf eine Kornfeinheit im wesentlichen unter μm fein gemahlen. Diese Zubereitung wird in Wasser suspendiert und mit einer Konzentration von 0,4% im Spritzgußverfahren zur Anwendung gebracht.

Beispiel 2

Herstellung eines Suspensionskonzentrates

500 g der erfindungsgemäßen Aminosäurekomplex-Verbindung werden mit 60 g Monoethylenglykol, 40 g Emulgator und 1 g Entschäumer auf 995 ml Volumen mit Wasser aufgefüllt und anschließend in einer Suspensionsmahlanlage auf eine Teilchengröße von kleiner $5 \mu\text{m}$ gemahlen. Anschließend werden 5 ml eines Verdickers unter Rühren hinzugefügt. Diese Zubereitung wird in Wasser suspendiert und mit einer Konzentration von 0,4% im Spritzverfahren zur Anwendung gebracht.

Biologische Ergebnisse

Beispiel 1

Wirkungsvergleich bei Plasmopara viticola an Weinreben im Gewächshaus

Anwendung

Spritzgußverfahren 0,4%ig mit einmaliger Anwendung 4 h vor der künstlichen Infektion

Auswertung

10 Tage nach der Anwendung

	Befall	Wirkungsgrad	Phytotoxizität
	in %	in %	in %
Erfindungsgemäßes			
Mittel	0,22	99,7	0
Vergl. Mittel			
(50 g Cu/hl)	1,50	97,7	0
Kontrolle			
(unbehandelt)	64,60	-	0

Beispiel 2

Wirkungsvergleich bei Plasmopara viticola an Weinreben im Freiland

Anwendung

Spritzverfahren 0,4%ig mit 5 Anwendungen ab 7.6. im Abstand von ca. 14 Tagen

Auswertung

3 Wochen nach der letzten Anwendung

	Befall in %		Phytoxizität
	Blätter	Trauben	in %

Erfindungsgemäßes

Mittel	24,8	1,2	0
--------	------	-----	---

Vergl. Mittel

(50 g Cu/hl)	26,3	1,5	0
--------------	------	-----	---

Kontrolle

(unbehandelt)	48,8	-	0
---------------	------	---	---

Beispiel 3

Wirkungsvergleich bei Phytophthora infestans an Kartoffeln im Gewächshaus-Versuch

Anwendung

Spritzverfahren 0,4%ig mit einmaliger Anwendung 4 h vor der künstlichen Infektion

Auswertung

7 Tage nach der Anwendung

	Befall	Wirkungsgrad	Phytotoxizität
	in %	in %	in %

Erfindungsgemäßes

Mittel	2,55	96,5	0
--------	------	------	---

Vergl. Mittel

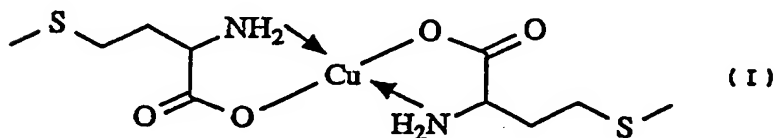
(600 g Cu/ha)	2,64	96,3	0
---------------	------	------	---

Kontrolle

(unbehandelt)	71,80	-	0
---------------	-------	---	---

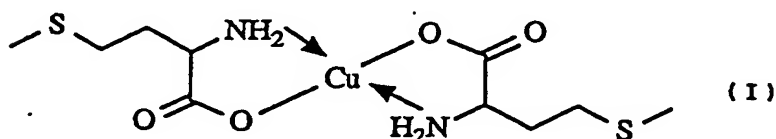
Patentansprüche

1. Verwendung einer 2-Amino-4-methylmercaptobuttersäure-Kupferkomplexverbindung der Formel I



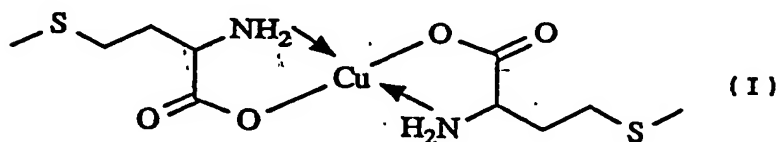
als Fungizid im Wein und/oder zur Bekämpfung von Peronospora.

2. Verfahren zur fungiziden Behandlung im Wein, dadurch gekennzeichnet, daß ein eine 2-Amino-4-methylmercaptobuttersäure-Kupferkomplexverbindung der Formel I



enthaltendes Mittel im zu behandelnden Wein ausgebracht wird.

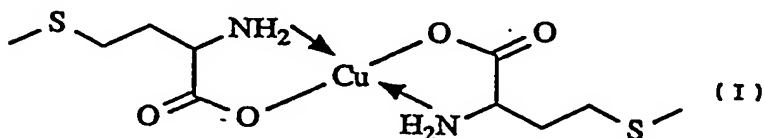
3. Verfahren zur Bekämpfung von Perenospora, dadurch gekennzeichnet, daß ein eine 2-Amino-4-methylmercaptobuttersäure-Kupferkomplexverbindung der Formel I



enthaltendes Mittel auf die zu behandelnden Pflanzen ausgebracht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die Kupferkomplexverbindung enthaltende Mittel im Wein ausgebracht wird.

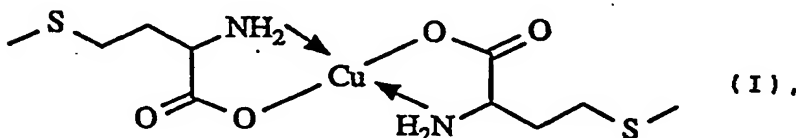
5. Verfahren zur Herstellung eines Perenospora bekämpfenden Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß man eine 2-Amino-4-methylmercaptobuttersäure-Kupferkomplexverbindung der Formel I



mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zur Bekämpfung von Perenospora an Weinreben hergestellt wird.

7. Verfahren zur Herstellung einer 2-Amino-4-methylmercaptobuttersäure-Kupferkomplexverbindung der Formel I



dadurch gekennzeichnet, daß man Methionin der Formel II



mit Kupferoxychlorid oder dessen Hydrate der Formel III



in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Verdünnungsmittel Wasser oder ein Alkohol angesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in dem Verdünnungsmittel zumindest zeitweilig bei einer Temperatur oberhalb 50°C, insbesondere oberhalb 80°C, durchführt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch auf einen pH von 4 bis 8 einstellt, insbesondere bei einer Temperatur von 0 bis 45°C.